

12.08.04



Europäisches
Patentamt

European
Patent Office

Office européen
des brevets

Bescheinigung

Certificate

Attestation

REC'D 23 SEP 2004

WIPO PCT

Die angehefteten Unterla-
gen stimmen mit der
ursprünglich eingereichten
Fassung der auf dem näch-
sten Blatt bezeichneten
europäischen Patentanmel-
dung überein.

The attached documents
are exact copies of the
European patent application
described on the following
page, as originally filed.

Les documents fixés à
cette attestation sont
conformes à la version
initialement déposée de
la demande de brevet
européen spécifiée à la
page suivante.

Patentanmeldung Nr. Patent application No. Demande de brevet n°

03102616.4

Der Präsident des Europäischen Patentamts;
Im Auftrag

For the President of the European Patent Office

Le Président de l'Office européen des brevets
p.o.

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

R C van Dijk



PCT/EP200 4 / 0 5 1 7 6 7

12.08.03

Anmeldung Nr:
Application no.: 03102616.4
Demande no:

Anmeldetag:
Date of filing: 21.08.03
Date de dépôt:

Anmelder/Applicant(s)/Demandeur(s):

Ciba Specialty Chemicals Holding Inc.
Klybeckstrasse 141
4057 Basel
SUISSE

Bezeichnung der Erfindung/Title of the invention/Titre de l'invention:
(Falls die Bezeichnung der Erfindung nicht angegeben ist, siehe Beschreibung.
If no title is shown please refer to the description.
Si aucun titre n'est indiqué se référer à la description.)

Optischer Aufheller

In Anspruch genommene Priorität(en) / Priority(ies) claimed /Priorité(s)
revendiquée(s)
Staat/Tag/Aktenzeichen/State/Date/File no./Pays/Date/Numéro de dépôt:

Internationale Patentklassifikation/International Patent Classification/
Classification internationale des brevets:

C08K5/00

Am Anmeldetag benannte Vertragstaaten/Contracting states designated at date of
filing/Etats contractants désignées lors du dépôt:

AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HU IE IT LU MC NL
PT RO SE SI SK TR LI

Optische Aufheller

Die vorliegende Erfindung betrifft neue Stilbenderivate, ein Verfahren zur Herstellung dieser Verbindungen sowie deren Verwendung zum optischen Aufhellen von Textilfasern und Papier.

5

Sulfonsäurederivate von Bis-(triazinylamino)-stilbenen gehören zu den gebräuchlichsten optischen Aufhellern für Papier und Textilien.

In Flüssigwaschmitteln werden häufig kationische Bis-(triazinylamino)-stilbene aufgrund ihrer Kompatibilität mit kationischen Inhaltsstoffen eingesetzt. Die bekannten kationischen

10 Stilbenderivate sind jedoch wegen ihrer niedrigen Substantivität auf Cellulose im Textilbereich nur bedingt verwendbar.

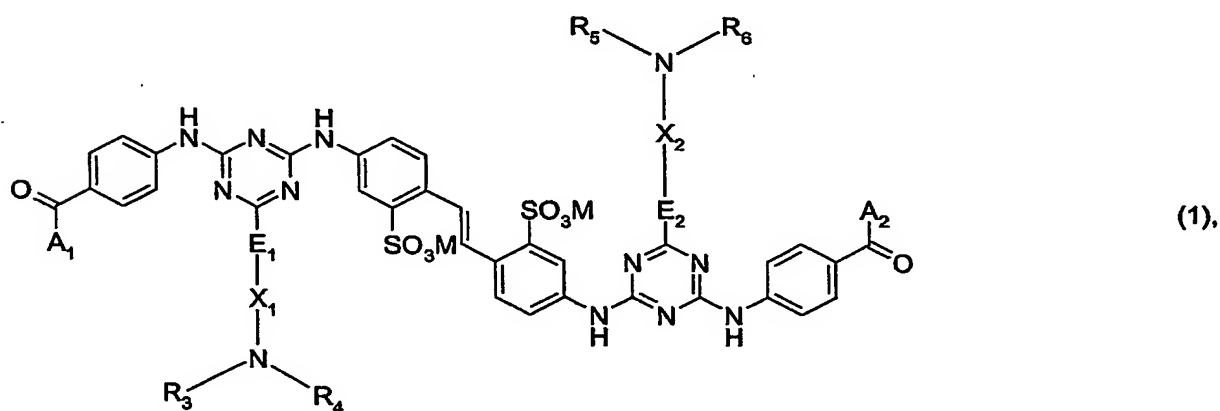
Es wurde nun gefunden, dass bestimmte amphotere oder kationische Bis-(triazinylamino)-stilbene eine hohe Aufhellerwirkung sowohl bei der Papierherstellung als auch bei der

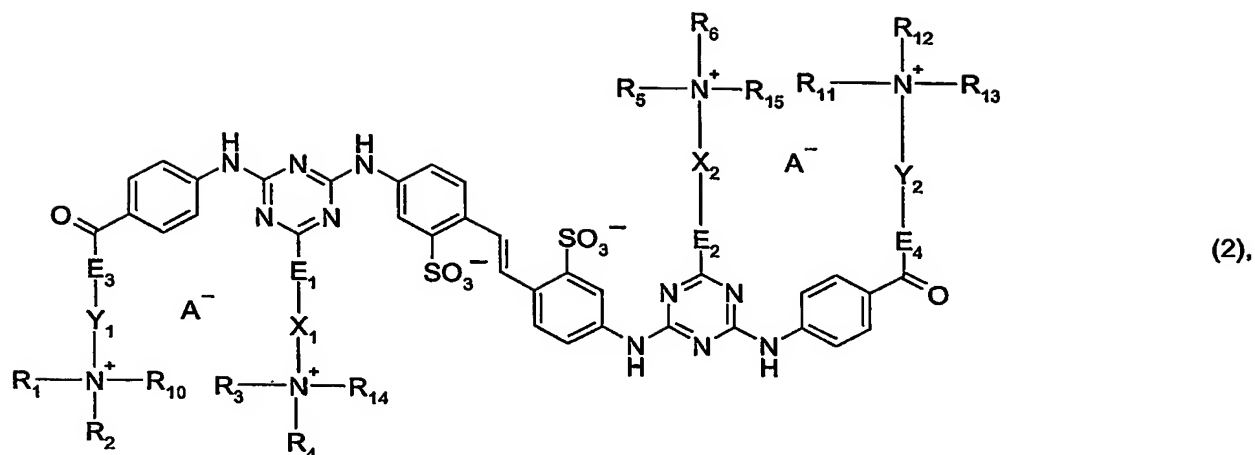
15

Textilausrüstung und bei der Anwendung in Waschmitteln zeigen. Die neuen Verbindungen absorbieren stark sowohl im UV-A- als auch im UV-B-Bereich und weisen eine hohe Substantivität auf Cellulose auf.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Verbindungen der Formel (1) oder (2)

20





worin M Wasserstoff, ein Alkalimetall- oder Ammoniumion bedeutet,

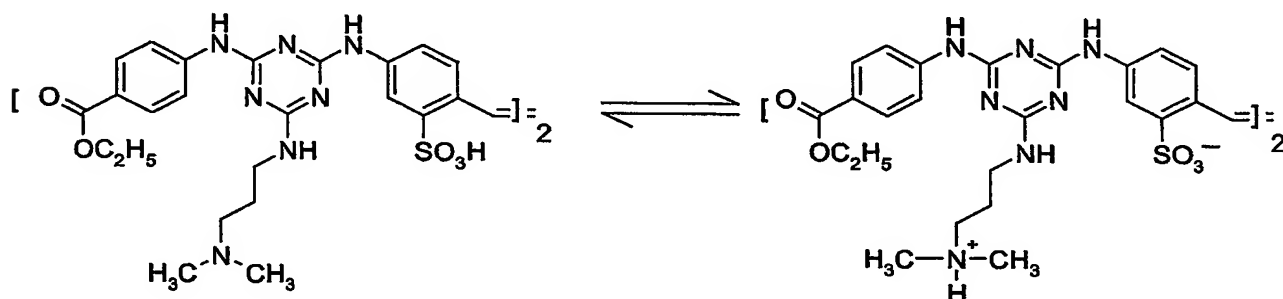
A₁ für -OR₁, -NHR₁, N-Morpholinyll oder 1-Piperidinyll steht,

A₂ für -OR₂, -NHR₂, N-Morpholinyll oder 1-Piperidinyll steht,

- 5 E₁, E₂, E₃ und E₄ unabhängig voneinander für -O-, -NH- oder -NR₈- stehen, wobei R₈ zusammen mit R₄, R₆, R₂ oder R₁₂ einen Ethylenrest bildet,
R₁ bis R₆, R₁₁ und R₁₂ unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl, Alkoxy, Aryl, Aralkyl, Alkoxyalkyl, Hydroxyalkyl, Aminoalkyl oder eine Gruppe der Formel -(C_nH_{2n}Y)_m-R₇ bedeuten, worin Y für -O-, -NH-, -NR₈-, -CONH- oder -CONR₈- steht, R₇ Wasserstoff, Alkyl oder Aryl
- 10 darstellt und R₈ Alkyl oder Aryl bedeutet, n eine Zahl von 2 bis 6 und m eine Zahl von 1 bis 10 ist, oder jeweils zwei Reste R₁ und R₂, R₃ und R₄, R₅ und R₆ oder R₁₁ und R₁₂ zusammen einen bivalenten Rest der Formel -CH₂CH₂OCH₂CH₂- bilden oder, falls E₁, E₂, E₃ oder E₄ -NR₈- bedeutet, R₄, R₆, R₂ oder R₁₂ zusammen mit R₈ einen Ethylenrest darstellen,
R₁₀, R₁₃, R₁₄ und R₁₅ unabhängig voneinander Alkyl, Alkenyl, Aryl oder Aralkyl bedeuten,
- 15 X₁ und X₂ unabhängig voneinander 1,2-Cyclohexandiyl, eine Gruppe der Formel -(C_nH_{2n})_m- oder eine Gruppe der Formel -(C_nH_{2n}Y)_m- bedeuten, worin Y für -O-, -NH-, -NR₈-, -CONH- oder -CONR₈- steht und R₈ Alkyl oder Aryl bedeutet, n eine Zahl von 2 bis 6 und m eine Zahl von 1 bis 10 ist,
Y₁ und Y₂ unabhängig voneinander 1,2-Cyclohexandiyl, eine Gruppe der Formel -(C_nH_{2n})_m- oder eine Gruppe der Formel -(C_nH_{2n}Y)_m- bedeuten, worin Y für -O-, -NH-, -NR₈-, -CONH- oder -CONR₈- steht und R₈ Alkyl oder Aryl bedeutet, n eine Zahl von 2 bis 6 und m eine Zahl von 1 bis 10 ist und A⁻ für ein einfach geladenes Anion steht oder beide A⁻ ein zweifach geladenes Anion bilden.

Die amphoteren Verbindungen der Formel (1) können in Form eines inneren oder äußeren Salzes vorliegen. So kann zum Beispiel, wenn M in der Formel (1) Wasserstoff bedeutet, die Verbindung der Formel (1) als ein im Gleichgewicht stehendes Gemisch der Neutralverbindung und des Zwitterions vorliegen:

5



10

M kann in der Formel (1) und der Formel (2) außerdem für ein Alkalimetall-Kation, wie beispielsweise Na^+ oder K^+ oder für ein gegebenenfalls substituiertes Ammoniumion, wie zum Beispiel NH_4^+ oder $\text{N}(\text{CH}_3)_4^+$, stehen.

15

Falls irgendwelche Reste in der Formel (1) oder (2) Alkyl bedeuten, so handelt es sich vorzugsweise um geradkettige oder verzweigte C_1 - C_{12} -Alkylgruppen. Beispiele dafür sind Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec-Butyl, tert-Butyl, Amyl, tert-Amyl (1,1-Dimethylpropyl), 1,1,3,3-Tetramethylbutyl, Hexyl, 2-Methylpentyl, Neopentyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl sowie die dazugehörenden Isomeren.

20

Alkoxygruppen sind bevorzugt C_1 - C_6 -Alkoxygruppen wie zum Beispiel Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, Isopropoxy, n-Butoxy oder tert-Butoxy.

25

Arylreste in der Formel (1) oder (2) Aryl bedeuten vorzugsweise unsubstituiertes oder alkylsubstituiertes C_6 - C_{24} -Aryl, wie z.B. Phenyl, Toly, Mesityl und Isityl.

Geeignete Aralkylgruppen enthalten bevorzugt 6-12 C-Atome, Beispiele dafür sind Benzyl und 2-Phenylethyl.

Geeignete Alkoxyalkylgruppen sind beispielsweise 2-Methoxyethyl, 2-Ethoxyethyl, 3-Methoxypropyl und 3-Ethoxypropyl.

Beispiele für Hydroxyalkyl sind 2-Hydroxyethyl, 3-Hydroxypropyl, 2-Hydroxypropyl, 4-Hydroxybutyl, 3-Hydroxybutyl und 2-Hydroxybutyl.

5 Beispiele für Aminoalkyl sind 2-Aminoethyl, 3-Aminopropyl, 2-Aminopropyl, 4-Aminobutyl, 3-Aminobutyl und 2-Aminobutyl.

Alkenylgruppen als Reste R_{10} , R_{13} , R_{14} oder R_{15} enthalten vorzugsweise 3-6 C-Atome, wie beispielsweise Allyl, Buten-2-yl und Penten-2-yl.

10 A^- steht in der Formel (2) für ein farbloses Anion einer anorganischen oder organischen Säure. Beispiele für solche Anionen sind Halogenid, wie Chlorid, Bromid oder Iodid, Sulfat, Methylsulfat, Tetrafluoroborat, Aminosulfonat, Perchlorat, Carbonat, Hydrogencarbonat, Benzolsulfonat, Naphthalinsulfonat, 4-Chlorbenzolsulfonat, Oxalat, Maleat, Acetat, Propionat, Lactat, Succinat, Chloracetat, Tartrat, Methansulfonat und Benzoat.

15 Bevorzugte Anionen sind Hydrogensulfat, Sulfat, Lactat, Acetat und insbesondere Chlorid und Methylsulfat.

20 In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung sind die Verbindungen der Formeln (1) und (2) symmetrisch; d.h. bevorzugt sind Verbindungen der Formel (1), worin die Substituenten A_1 und A_2 , E_1 und E_2 , X_1 und X_2 , R_3 und R_5 sowie R_4 und R_6 jeweils gleich sind; und Verbindungen der Formel (2), worin die Substituenten E_1 und E_2 , E_3 und E_4 , X_1 und X_2 , Y_1 und Y_2 , R_3 und R_5 , R_4 und R_6 , R_{14} und R_{15} , R_1 und R_{11} , R_2 und R_{12} sowie R_{10} und R_{13} jeweils gleich sind.

25 In den Formeln (1) und (2) bedeuten X_1 und X_2 vorzugsweise Ethylen oder Trimethylen.

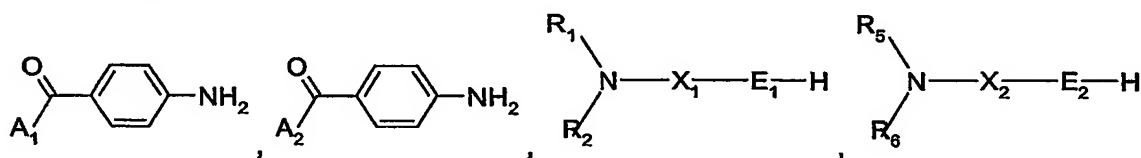
In den Formeln (1) und (2) stehen R_3 , R_4 , R_5 und R_6 vorzugsweise für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, 2-Hydroxyethyl, 2-Aminoethyl oder 3-Aminopropyl.

30 Weiterhin bevorzugt sind Verbindungen der Formel (1), worin A_1 und A_2 für Amino, Methylamino, 2-Hydroxyethylamino, 3-Dimethylaminopropylamino oder Ethoxy stehen.

Bevorzugt sind auch Verbindungen der Formel (2), worin R_1 bis R_6 und R_{10} bis R_{15} Methyl bedeuten.

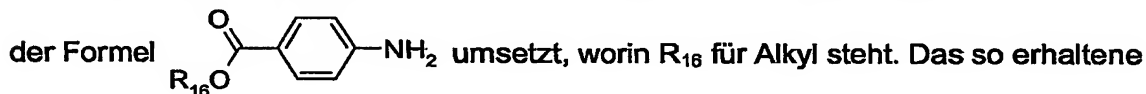
- 5 Die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formeln (1) und (2) können ausgehend von Cyanurchlorid und 4,4'-Diaminostilben-2,2'-disulfonsäure nach bekannten Verfahren synthetisiert werden.

- 10 Die Verbindungen der Formel (1) lassen sich beispielsweise herstellen, indem man Cyanurchlorid in beliebiger Reihenfolge mit 4,4'-Diaminostilben-2,2'-disulfonsäure und Verbindungen der Formeln

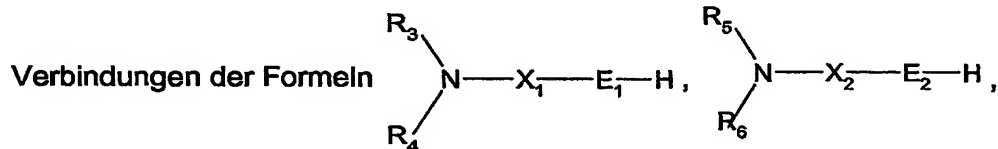


umsetzt, worin A_1 , A_2 , X_1 , X_2 , E_1 und E_2 die oben angegebene Bedeutung haben.

- 15 Analog können die Verbindungen der Formel (2) synthetisiert werden, beispielsweise indem man Cyanurchlorid zunächst mit 4,4'-Diaminostilben-2,2'-disulfonsäure und einer Verbindung



Zwischenprodukt kann dann, wie beispielsweise in der WO 02/055509 beschrieben, mit



- 20 $\begin{array}{c} \text{R}_1 \\ \diagup \\ \text{N} - \text{Y}_1 - \text{E}_3 - \text{H} \\ \diagdown \\ \text{R}_2 \end{array}$ und $\begin{array}{c} \text{R}_{11} \\ \diagup \\ \text{N} - \text{Y}_2 - \text{E}_4 - \text{H} \\ \diagdown \\ \text{R}_{12} \end{array}$, worin R_1 bis R_6 , R_{11} , R_{12} , E_1 bis E_4 , X_1 , X_2 ,

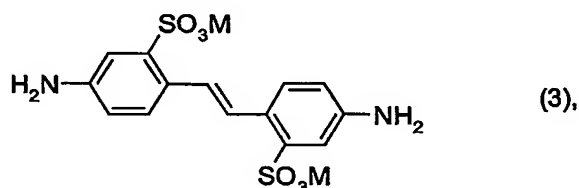
Y_1 und Y_2 die oben angegebene Bedeutung haben, umgesetzt werden, und anschließend werden die basischen N-Atome durch Reaktion mit Verbindungen der Formeln $R_{10}\text{-LG}$, $R_{13}\text{-LG}$, $R_{14}\text{-LG}$ und $R_{15}\text{-LG}$, worin R_{10} , R_{13} , R_{14} und R_{15} die oben angegebene Bedeutung haben und LG eine Abgangsgruppe darstellt, nach bekannten Verfahren quaternisiert.

Geeignete Verbindungen der Formeln R_{10} -LG, R_{13} -LG, R_{14} -LG und R_{15} -LG sind u.a. die dem Fachmann bekannten üblichen Alkylierungsmittel. Beispiele dafür sind Alkyl- oder Allylhalogenide, wie Methyljodid oder Allylchlorid, Dialkylsulfate, wie Dimethylsulfat oder Diethylsulfat, oder Sulfonsäureester, wie Methyltosylat oder Methylbrosylat.

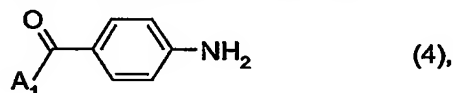
5

Die Ausgangsverbindungen, die Reaktionsbedingungen sowie die Verfahren zur Abtrennung und Reinigung der Produkte sind dem Fachmann bekannt.

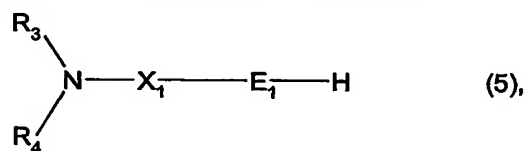
10 Einen weiten Erfindungsgegenstand bildet ein Verfahren zur Herstellung von symmetrischen Verbindungen der Formel (1), dadurch gekennzeichnet, dass Cyanurchlorid nach bekannten Methoden nacheinander in beliebiger Reihenfolge mit einer Verbindung der Formel (3)



15 einer Verbindung der Formel (4)



und einer Verbindung der Formel (5)



20

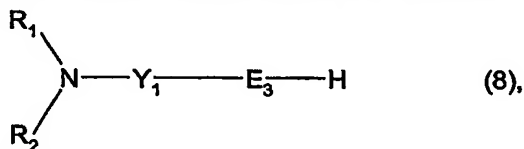
umgesetzt wird, worin M, A_1 , E_1 , X_1 , R_3 und R_4 die oben angegebene Bedeutung haben.

Die nach diesem Verfahren erhaltenen symmetrischen Verbindungen der Formel (1) können durch Reaktion mit den entsprechenden Aminen und anschließende Quaternisierung leicht in symmetrische Verbindungen der Formel (2) überführt werden.

25

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher auch ein Verfahren zur Herstellung von symmetrischen Verbindungen der Formel (2), worin die Substituenten E_1 und E_2 , E_3 und E_4 , X_1 und X_2 , Y_1 und Y_2 , R_3 und R_5 , R_4 und R_6 , R_{14} und R_{15} , R_1 und R_{11} , R_2 und R_{12} sowie R_{10}

und R_{13} jeweils gleich sind, dadurch gekennzeichnet, dass eine Verbindung der Formel (1), worin die Substituenten A_1 und A_2 , E_1 und E_2 , X_1 und X_2 , R_3 und R_5 sowie R_4 und R_6 jeweils gleich sind und M , E_1 , E_2 , X_1 , X_2 , R_3 , R_4 , R_5 und R_6 die oben angegebene Bedeutung haben und A_1 und A_2 für Alkoxy stehen, zunächst mit einer Verbindung der Formel (8)



5

worin R_1 , R_2 , Y_1 und E_3 die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben, und anschließend nach bekannten Methoden mit einer Verbindung der Formel R_{10} -L umgesetzt wird, worin R_{10} die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung hat und L eine Abgangsgruppe darstellt

10

Ein weiterer Aspekt der Erfindung betrifft eine Zusammensetzung zum Aufhellen von synthetischen oder natürlichen organischen Materialien enthaltend Wasser, eine Verbindung der Formel (1) oder (2) und gegebenenfalls weitere Hilfsmittel.

15

Vorzugsweise enthalten solche Aufheller-Zusammensetzungen Wasser und, bezogen auf das Gesamtgewicht der Formulierung, 3 – 25 Gew.-%, insbesondere 5 – 15 Gew.-%, eines Aufhellers der Formel (1) oder (2) und 0 – 60 Gew.-%, insbesondere 5 – 50 Gew.-% Hilfsmittel.

20

Geeignete Hilfsmittel sind beispielsweise anionische oder nicht-ionische Dispergiermittel, wie Ethylenoxid-Addukte von Fettalkoholen, höhere Fettsäuren, Alkylphenole, Ethylendiamin-Ethylenoxid/Propylenoxid-Addukte, N-Vinylpyrrolidon/3-Vinylpropionsäure-Copolymere, Wasserretentionsmittel, wie Ethylenglykol, Glycerin oder Sorbit, oder Biozide.

25

Die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formeln (1) und (2) eignen sich insbesondere zum optischen Aufhellen von natürlichen, halbsynthetischen oder synthetischen Textilfasern oder von Papier.

30

Vorzugsweise werden die neuen Bis-(triazinylamino)-stilbene zur Behandlung von Textilfasermaterialien verwendet, weil aufgrund ihres hohen Absorptionsvermögens sowohl im UV-A- als auch im UV-B-Bereich nicht nur eine ausgezeichnete Aufhellerwirkung sondern auch eine beträchtliche Erhöhung des Sonnenschutzfaktors (SPF) erzielt wird.

Die Erfindung betrifft daher auch ein Verfahren zur Erhöhung des SPF eines Textilfasermaterials umfassend das Behandeln des Textilfasermaterials mit 0,05 – 3,0 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Textilfasermaterials, mit einer oder mehreren Verbindungen der Formel (1) oder (2).

Die Textilfasern, welche nach dem erfindungsgemäßen Verfahren behandelt werden können, können natürliche oder synthetische Fasern sowie Mischungen davon sein. Beispiele für natürliche Fasern sind pflanzliche Fasern, wie Baumwolle, Viskose, Flachs, Rayon oder Leinen, und tierische Fasern, wie Wolle, Mohairwolle, Kaschmirwolle, Angorawolle und Seide. Synthetische Fasern sind beispielsweise Polyester-, Polyamid- und Polyacrylnitrilfasern. Bevorzugte Textilfasern sind Baumwoll-, Polyamid- und Wollfasern.

Bevorzugt weisen die zu behandelnden Textilfasern eine Dichte von weniger als 200 g/cm² auf und sind vorher nicht in dunklen Schattierungen gefärbt worden.

Je nach verwendeter Verbindung der Formel (1) oder (2) kann die Behandlung vorteilhaft in einem neutralen, sauren oder alkalischen Bad durchgeführt werden. Das Verfahren wird normalerweise im Temperaturbereich von 20 °C – 140 °C durchgeführt, beispielsweise beim oder in der Nähe des Siedepunktes des wässrigen Bades, z.B. bei ca. 90 °C.

Die Applikation der optischen Aufheller kann, gegebenenfalls in Kombination mit der Applikation von Farbstoffen, nach den herkömmlichen aus der Textilfärberei bekannten Verfahren, wie zum Beispiel dem Ausziehverfahren oder dem Foulard-Verfahren, erfolgen.

Wenn das erfindungsgemäße Verfahren mit einem Textilbehandlungs- oder Textilausrüstungsverfahren kombiniert ist, kann eine solche kombinierte Behandlung vorteilhaft unter Verwendung geeigneter stabiler Zubereitungen durchgeführt werden, die die Verbindung der Formel (1) oder (2) in einer solchen Konzentration enthalten, dass die gewünschte SPF-Verbesserung erreicht wird.

In bestimmten Fällen können die Verbindungen der Formel (1) oder (2) durch eine Nachbehandlung vollständig wirksam gemacht werden. Dieses kann eine chemische

Behandlung, wie die Behandlung mit einer Säure, eine thermische Behandlung oder eine kombinierte chemische/thermische Behandlung sein.

5 Die Verbindungen der Formel (1) oder (2) können vorteilhaft in Mischung mit einem Streckmittel, wie wasserfreiem Natriumsulfat, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, NaCl , Na_2CO_3 , einem Alkalimetallphosphat, wie Natrium- oder Kaliumorthophosphat, Natrium- oder Kaliumpyrophosphat oder Natrium- oder Kaliumtripolyphosphat, verwendet werden.

10 Zusätzlich zu den Verbindungen der Formel (1) oder (2) können die erfindungsgemäßen Aufhellermischungen übliche Additive enthalten. Beispiele für solche Additive sind Emulgatoren, Duftstoffe, Farbstoffe, Trübungsmittel, weitere fluoreszierende Weißmacher, Bakterizide, nicht-ionische Tenside, gewebepflegende Bestandteile, insbesondere Gewebeweichmacher, schmutzablösende oder schmutzabweisende Bestandteile, wasserfest machende Mittel, Antigelierungsmittel, wie Nitrite oder Nitrate von Alkalimetallen, 15 insbesondere Natriumnitrat, und Korrosionsinhibitoren, wie Natriumsilikat.

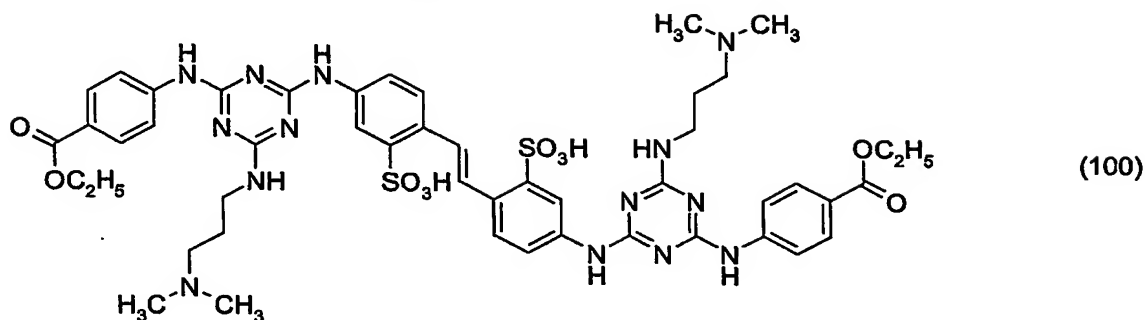
Die Menge eines jeden dieser Additive ist vorzugsweise <2% und liegt besonders bevorzugt im Bereich von 0,01 – 1,0 %, bezogen auf das Gewicht der behandelten Faser.

20 Das erfindungsgemäße Behandlungsverfahren kann ebenso durch Waschen des Textilfasermaterials mit einem Waschmittel durchgeführt werden, welches mindestens eine Verbindung der Formel (1) oder (2) enthält.

Die nachfolgenden Beispiele erläutern die Erfindung.

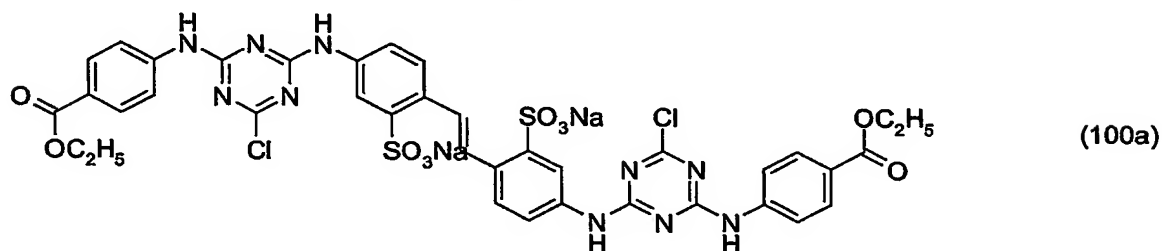
I. Herstellungsbeispiele

I.1. Verbindung der Formel (100)



5

(a) Zwischenprodukt der Formel (100a)



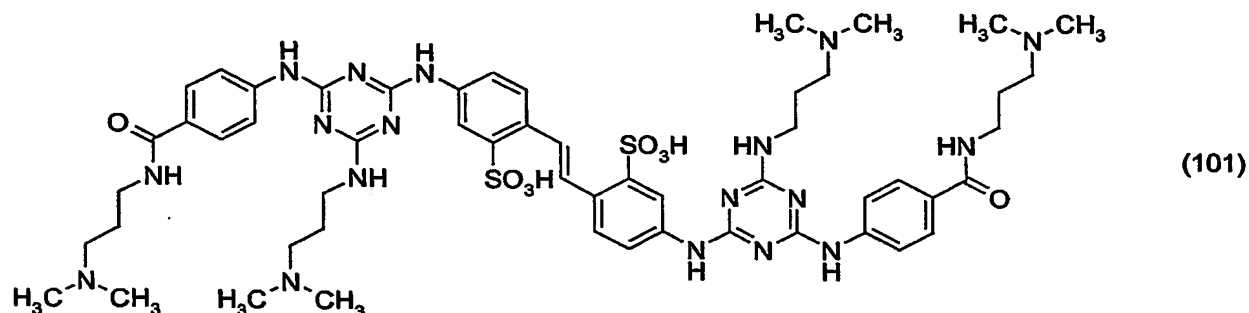
- In einem 2,5l-Planschliffkolben werden 400 g Eiswasser und 120 g (0,65 mol) Cyanurchlorid gelöst in 753 g Methylethylketon vorgelegt. Anschließend werden innerhalb von 70 min 990 ml einer 12%igen Lösung von 4,4'-Diaminostilben-2,2'-disulfonsäure in Sodawasser so langsam bei pH 4,5-5,0 zugetropft, dass kein Überschuss Disulfonsäure entsteht. Nach beendeter Zugabe wird noch 10 min bei einer Innentemperatur von 5-10 °C nachgerührt. In die so erhaltene gelb-braune Suspension werden nun innerhalb von 10 min bei 5-20 °C und pH 7,0-7,5 107,3 g (0,65 mol) 4-Aminobenzoesäureethylester eingetragen. Die gelbe Suspension wird auf 72 °C erhitzt, nach einer halben Stunde mit 11 ml 50%-NaOH und nach einer weiteren halben Stunde mit 47 ml 50%-NaOH versetzt. Nach 1,5 h Rühren bei 72 °C werden nochmals 2,5 g (0,015 mol) 4-Aminobenzoesäureethylester zugegeben. Nach einer weiteren Stunde Rühren bei 72 °C lässt man das Gemisch abkühlen. Nach Stehen lassen über Nacht wird das Reaktionsgemisch auf 50 °C erwärmt und durch eine Nutsche filtriert. Der Nutschkuchen wird mit 5%-NaCl-Lösung gewaschen, in 2l Ethanol aufgenommen und 2 h gerührt. Nach Stehen lassen über Nacht wird der Niederschlag filtriert, mit Ethanol und Aceton gewaschen und im Vakuum bei 80 °C getrocknet, wobei

305,4 g (97,24 %) gelbe Kristalle des Zwischenprodukts (100a) erhalten werden, die sich an der Luft verfärben.

(b) Verbindung der Formel (100)

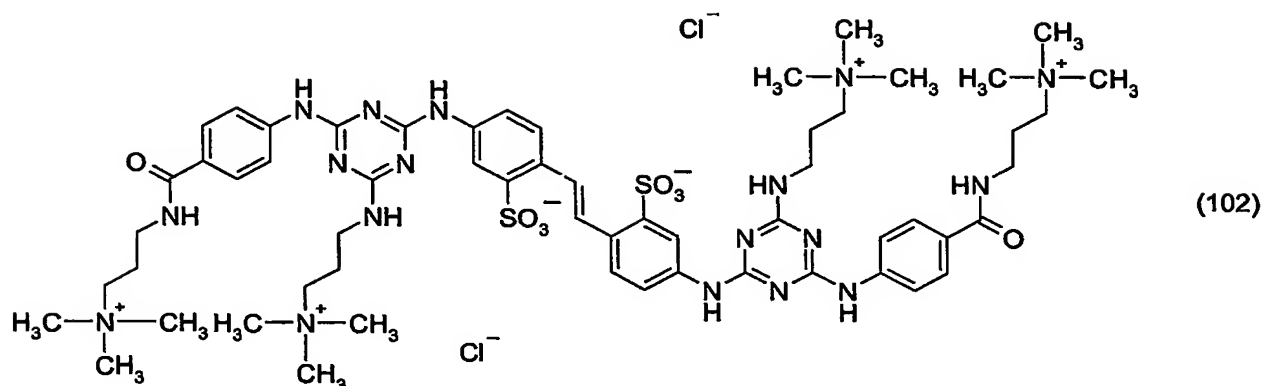
- 5 In einem mit Kühler und pH-Meter versehenen 350ml-Sulfierkolben werden 32,0 g (0,31 mol) 3-Dimethylamino-1-propylamin vorgelegt. Bei 50 °C werden 19,34 g (0,02 mol) des Zwischenproduktes der Formel (100a) eingetragen. Das Gemisch wird zunächst 3 h bei 50-55 °C gerührt; die gelbe Suspension geht dabei in eine Lösung über. Anschließend wird die Mischung 3 h auf 60 °C erhitzt. Das Gemisch wird dann auf 70 °C erwärmt und 1,5 h
- 10 nachgerührt. Nach Abkühlen auf RT (Raumtemperatur) wird mit 25 ml Wasser verdünnt, und die klare Lösung wird über Nacht stehen gelassen. Die Lösung wird dann mit Wasser verdünnt und mit konz. Salzsäure auf pH 1 eingestellt. Der Niederschlag wird abgesaugt, in 5%-NaCl-Lösung aufgenommen, nochmals bei pH 4 filtriert und mit 5%-NaCl-Lösung gewaschen und anschließend im Vakuum bei 70 °C getrocknet.
- 15 Ausbeute: 21,6 g

1.2. Verbindung der Formel (101)



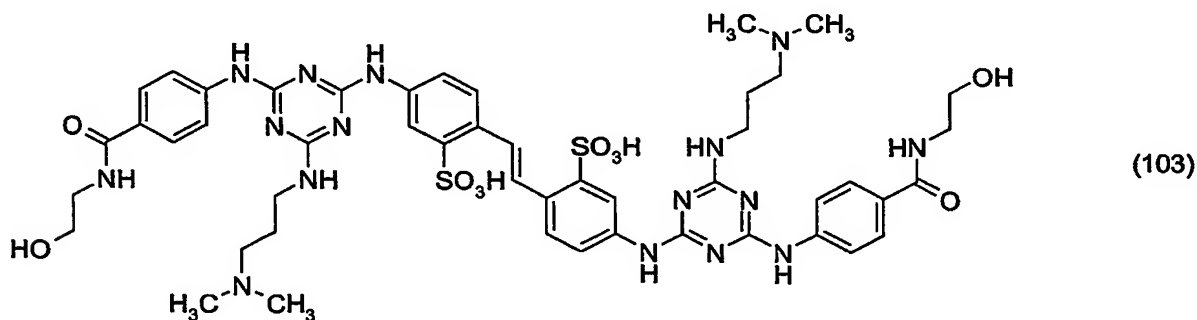
- In einem mit Kühler versehenen 100ml-Sulfierkolben werden 32,0 g (0,31 mol)
- 20 3-Dimethylamino-1-propylamin vorgelegt. Bei 60 °C werden 19,3 g (0,02 mol) des Zwischenproduktes der Formel (100a) eingetragen. Das Gemisch wird 24 h unter Rückfluss gekocht (122-125 °C). Nach Abkühlen auf RT wird das Rohprodukt mit Wasser verdünnt und am Rotationsverdampfer eingeeengt. Dieser Vorgang wird zweimal wiederholt. Anschließend wird der pH auf 8,0 eingestellt und die überstehende Lösung abgegossen. Der Rückstand
- 25 wird in 5%-NaCl-Lösung und Aceton suspendiert und 1 h gerührt. Der Niederschlag wird abgesaugt, nochmals in Aceton aufgenommen, filtriert und mit Aceton gewaschen. Die so erhaltenen Kristalle werden im Vakuum bei 70 °C getrocknet.
- Ausbeute: 20,2 g (87 %)

I.3. Verbindung der Formel (102)



- In einem 350ml-Sulfierkolben werden 50 ml Wasser und 40 ml 2N-NaOH auf 70 °C erhitzt.
- 5 10,0 g (8 mmol) der gemäß Beispiel I.2 hergestellten Verbindung der Formel (101) werden zugegeben, wobei zunächst eine gelbe Lösung, dann ein 2-Phasen-Gemisch entsteht. Nach Abkühlen auf 40 °C werden 8,0 g (0,064 mol) Dimethylsulfat zugetropft. Das Gemisch wird 2 h bei 50 °C gerührt; anschließend werden 10 ml 2N-NaOH und 2,0 g (0,016 mmol)
- 10 Dimethylsulfat zugegeben. Nach weiteren 2,5 h Rühren bei 50 °C wird die Mischung auf 75 °C erwärmt, um überschüssiges Dimethylsulfat zu zerstören. Nach Abkühlen auf RT und Stehen lassen über Nacht wird die überstehende Lösung abgegossen, und der Rückstand wird in 10%-NaCl-Lösung suspendiert. Der pH wird auf 8-9 eingestellt, die überstehende Lösung wird abgegossen, und der Rückstand wird nochmals in 10%-NaCl-Lösung suspendiert. Der Feststoff wird in einer Zentrifuge abgetrennt und bei 70 °C im Vakuum
- 15 getrocknet.
- Ausbeute: 9,4 g (90 %).

I.4. Verbindung der Formel (103)

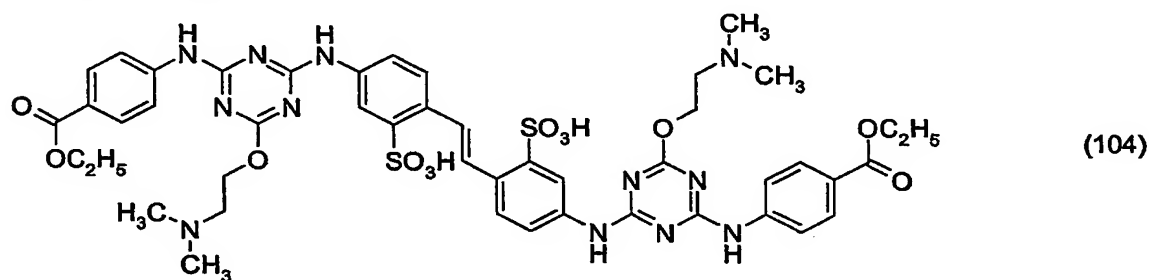


In einem mit Kühler und pH-Meter versehenen 100ml-Sulfierkolben werden 20 g (0,327 mol) Ethanolamin auf 50 °C erwärmt. 10,5 g (0,01 mol) der gemäß Beispiel I.1 hergestellten Verbindung der Formel (100) werden in sehr kleinen Portionen eingetragen. Das Gemisch wird 5 h bei 120 °C gerührt und über Nacht stehen gelassen. Nach Zugabe von 50 ml

- 5 Wasser wird zunächst eine gelbe Lösung und nach einigen Minuten ein 2-Phasen-Gemisch erhalten. Das Wasser wird abgegossen und der Rückstand wird noch einmal bei pH 6 in Wasser suspendiert. Der gelbe Niederschlag wird abfiltriert und mit 5%-NaCl-Lösung gewaschen. Der Rückstand wird in 5%-NaCl-Lösung aufgenommen und bei pH 6,0-6,5 gerührt. Die gelben Kristalle werden abfiltriert, nochmals mit 5%-NaCl-Lösung gewaschen
- 10 und im Vakuum bei 70 °C getrocknet.

Ausbeute: 7,7 g (71 %)

I.5. Verbindung der Formel (104)



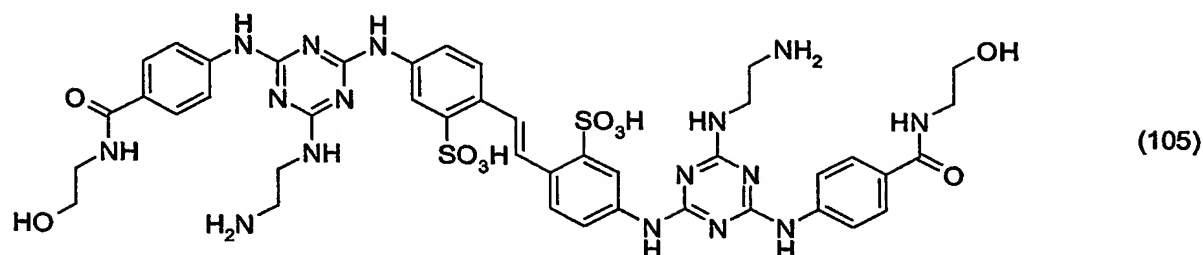
15

In einem mit Kühler und pH-Meter versehenen 350ml-Sulfierkolben werden 75 g (0,84 mol) 2-Dimethylaminoethanol auf 45 °C erwärmt. 21,7 g (0,022 mol) Zwischenprodukt der Formel (100a), hergestellt gemäß Beispiel I.1, werden eingetragen und das Gemisch wird 1 h bei 70 °C gerührt. Nach Abkühlen auf RT wird das Reaktionsgemisch auf 300 ml Aceton gegossen.

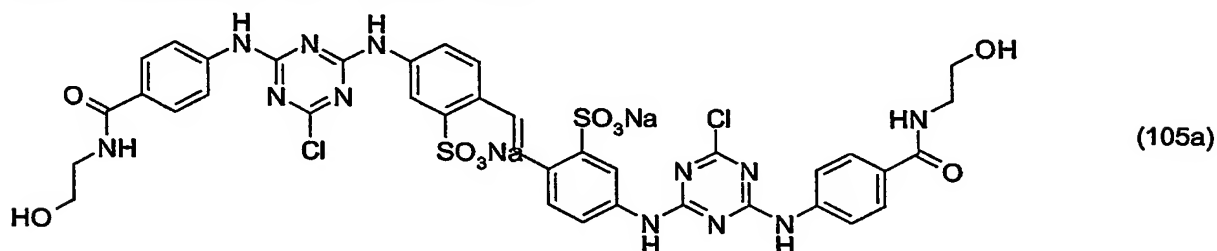
- 20 Die überstehende hellgelbe Lösung wird abgegossen und der Rückstand nochmals in 300 ml Aceton aufgenommen. Die überstehende nunmehr farblose Lösung wird abdekantiert, der Rückstand wird filtriert, mit Aceton gewaschen und in 250 ml Wasser suspendiert. Nach 30 min Rühren bei pH 5,5 werden die hellgelben Kristalle abfiltriert, mit Wasser gewaschen und bei 70 °C im Vakuum getrocknet.

- 25 Ausbeute: 19,0 g (84 %)

I.6. Verbindung der Formel (105)



(a) Zwischenprodukt der Formel (105a)



In einem 2,5l-Planschliffkolben werden 200 g Eiswasser und 60 g (0,325 mol) Cyanurchlorid gelöst in 465 ml Methylethylketon vorgelegt. Anschließend werden innerhalb von 40 min 493 ml einer 12%igen Lösung von 4,4'-Diaminostilben-2,2'-disulfonsäure in Sodawasser bei pH 4,5-5,0 so langsam zugetropft, dass kein Überschuss Disulfonsäure entsteht. Nach beendeter Zugabe wird noch 10 min bei einer Innentemperatur von 5-10 °C nachgerührt. Die so erhaltene Suspension wird mit einer Dosierpumpe bei 55-60 °C und pH 7,0-7,5 innerhalb von 35 min zu einer Lösung von 61,5 g (0,341 mol) 4-Amino-N-(2-hydroxyethyl)benzamid in 450 ml Wasser zugetropft. Die Mischung wird dann 1 h bei 60 °C nachgerührt, und das Methylethylketon wird bei 90 °C abdestilliert. Nach Abkühlen auf 70 °C werden die gelben Kristalle durch eine Nutsche abfiltriert, mit 2,5% NaCl-Lösung gewaschen und im Vakuum bei 70 °C getrocknet.

Ausbeute: 144,6 g

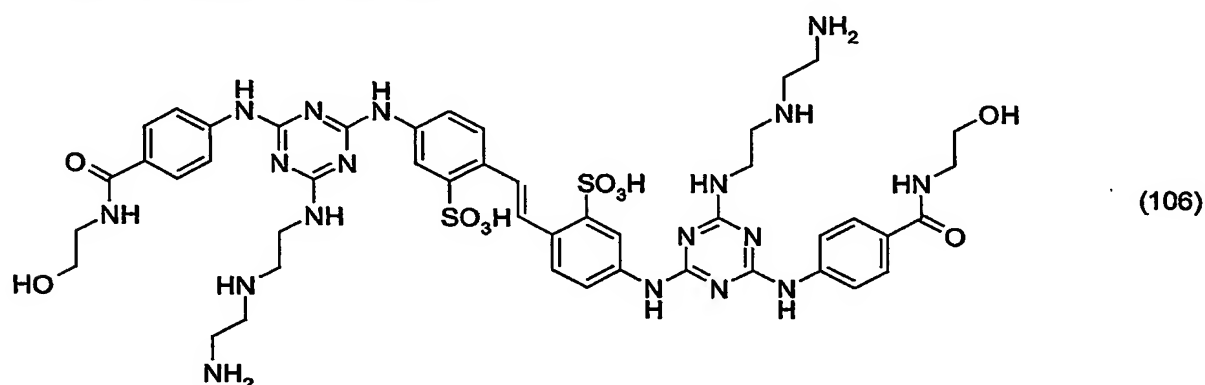
(b) Verbindung der Formel (105)

In einem mit Kühler und pH-Meter versehenen 750ml-Sulfierkolben werden 25,3 g (0,42 mol) Ethylendiamin in 150 ml Wasser und 150 ml Dioxan vorgelegt. Bei 70-75 °C werden 35,0 g (0,035 mol) des Zwischenproduktes der Formel (105a) eingetragen. Die gelbe Lösung wird 1 h bei 86-88 °C gerührt. Nach Abkühlen auf 70 °C wird die Lösung dann mit 100 ml Wasser verdünnt und mit 75 ml konz. Salzsäure auf pH 4,0 eingestellt. Es wird noch 1 h bei 70 °C

gerührt. Der Niederschlag wird durch eine Nutsche filtriert und mit wenig Wasser gewaschen. Der Nutschkuchen wird nochmals in 500 ml Wasser suspendiert und bei 70 °C und pH 10,9 gelöst. Anschließend wird mit konz. Salzsäure pH 3,5 eingestellt. Die gelben Kristalle werden durch eine Nutsche filtriert, mit 5%-NaCl-Lösung dreimal gewaschen und im Vakuum bei 70 °C getrocknet.

Ausbeute: 36,7 g

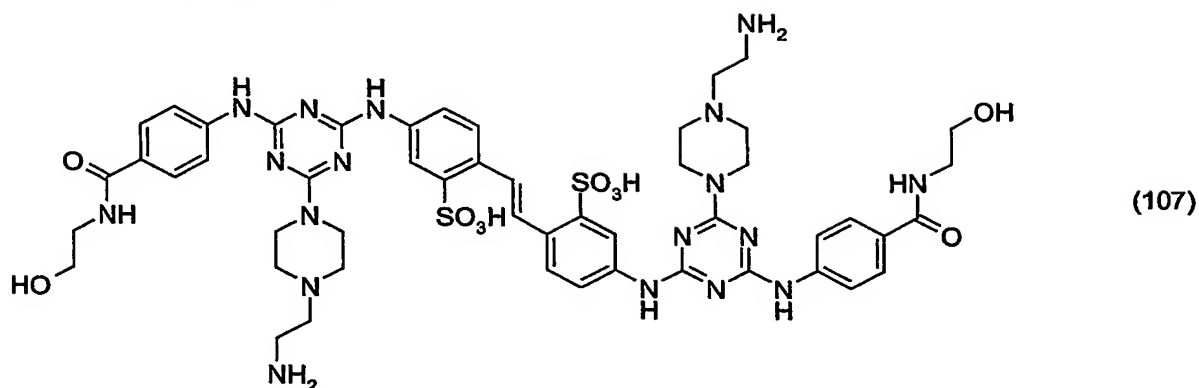
1.7. Verbindung der Formel (106)



In einem mit Kühler und pH-Meter versehenen 750ml-Sulfierkolben werden 36,2 g (0,35 mol) Diethylentriamin in 150 ml Wasser und 150 ml Dioxan vorgelegt. Bei 70-75 °C werden 35,0 g (0,035 mol) des gemäß Beispiel 1.6 hergestellten Zwischenproduktes der Formel (105a) eingetragen. Die gelbe Lösung wird 3,5 h bei 86-88 °C gerührt. Nach Abkühlen auf 70 °C wird die Lösung dann mit 100 ml Wasser verdünnt und mit 115 ml konz. Salzsäure auf pH 4,5 eingestellt. Nach Abkühlen auf RT wird das Gemisch noch 1 h gerührt. Der Niederschlag wird durch eine Nutsche filtriert und mit 2,5%-NaCl-Lösung dreimal gewaschen. Der Nutschkuchen wird nochmals in 500 ml Wasser suspendiert. Nach Einstellen von pH 5,3 werden die gelben Kristalle durch eine Nutsche filtriert, mit 2,5%-NaCl-Lösung gewaschen und im Vakuum bei 70 °C getrocknet.

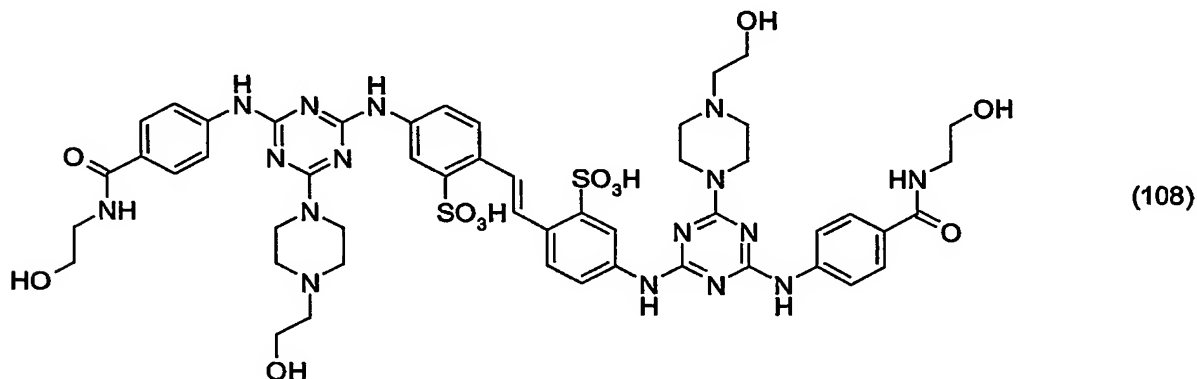
Ausbeute: 32,8 g (81 %)

I.8. Verbindung der Formel (107)



- In einem mit Kühler und pH-Meter versehenen 750ml-Sulfierkolben werden 43,0 g (0,33 mol)
- 5 1-(2-Aminoethyl)-piperazin in 150 ml Wasser und 150 ml Dioxan vorgelegt. Bei 70-75 °C werden 35,0 g (0,035 mol) des gemäß Beispiel I.6 hergestellten Zwischenproduktes der Formel (105a) eingetragen. Die gelbe Lösung wird 2 h bei 86-88 °C gerührt. Nach Abkühlen auf 70 °C wird die Lösung dann mit 100 ml Wasser verdünnt und mit 65 ml konz. Salzsäure auf pH 4,0 eingestellt. Nach Abkühlen auf RT wird das Gemisch noch 1 h gerührt. Der
- 10 Niederschlag wird durch eine Nutsche filtriert und mit Wasser gewaschen. Der Nutschkuchen wird nochmals in 120 ml Wasser und 50 ml 5%-NaCl-Lösung suspendiert. Nach Einstellen von pH 5,0-5,5 wird das Gemisch noch 4 h gerührt. Anschließend werden die gelben Kristalle durch eine Nutsche filtriert, mit 5%-NaCl-Lösung gewaschen und im Vakuum bei 70 °C getrocknet.
- 15 Ausbeute: 42,9 g

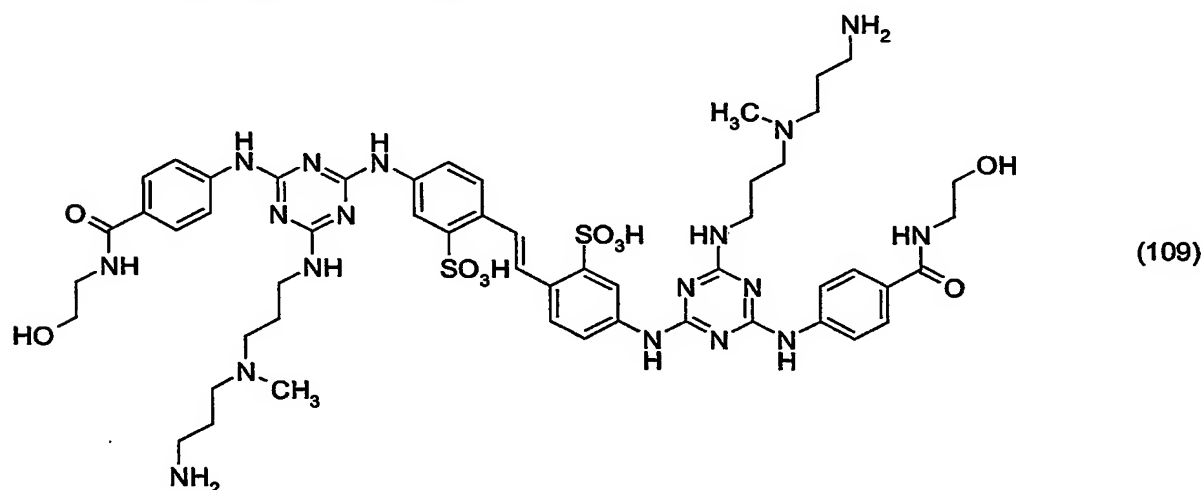
I.9. Verbindung der Formel (108)



In einem mit Kühler und pH-Meter versehenen 350ml-Sulfierkolben werden 19,1 g (0,15 mol) 1-(2-Hydroxyethyl)-piperazin in 100 ml Wasser und 100 ml Dioxan vorgelegt. Bei 70-75 °C werden 35,0 g (0,025 mol) des gemäß Beispiel I.6 hergestellten Zwischenproduktes der Formel (105a) eingetragen. Die gelbe Lösung wird 3 h bei 86-88 °C gerührt. Nach Abkühlen auf 70 °C wird die Lösung dann mit 50 ml Wasser verdünnt und mit 15 ml konz. Salzsäure auf pH 5,0 eingestellt. Nach Abkühlen auf RT wird der Niederschlag durch eine Nutsche filtriert und mit Wasser gewaschen. Der Nutschkuchen wird nochmals in 250 ml Wasser suspendiert. Nach Einstellen von pH 5 wird das Gemisch noch 1 h bei 70 °C gerührt. Anschließend werden die gelben Kristalle durch eine Nutsche filtriert, mit Wasser gewaschen und im Vakuum bei 70 °C getrocknet.

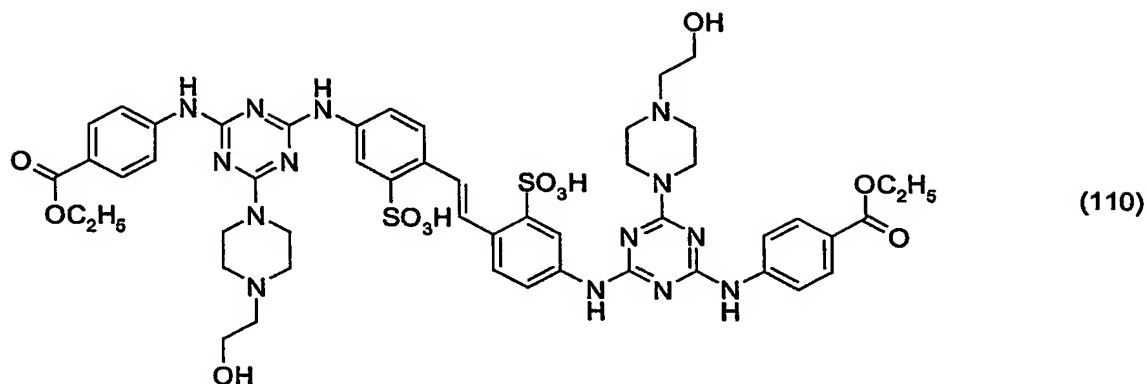
Ausbeute: 25,8 g (90 %)

I.10. Verbindung der Formel (109)



In einem mit Kühler und pH-Meter versehenen 350ml-Sulfierkolben werden 18,8 g (0,13 mol) N,N-Bis-(3-Aminopropyl)-methylamin in 100 ml Wasser und 100 ml Dioxan vorgelegt. Bei 70-75 °C werden 22,7 g (0,021 mol) des gemäß Beispiel I.6 hergestellten Zwischenproduktes der Formel (105a) eingetragen. Die gelbe Lösung wird 3 h bei 86-88 °C gerührt. Nach Abkühlen auf 70 °C wird die Lösung dann mit 120 ml Wasser verdünnt und mit 35 ml konz. Salzsäure auf pH 4,5 eingestellt. Nach Zugabe von 100 ml Aceton wird der Niederschlag durch eine Nutsche filtriert, mit Wasser gewaschen und im Vakuum bei 70 °C getrocknet. Ausbeute: 28,7 g

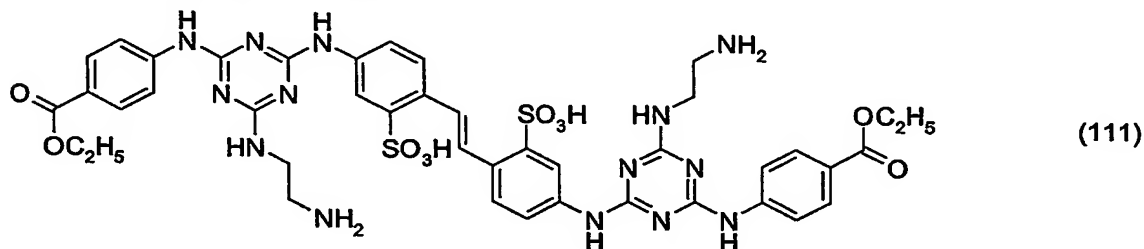
I.11. Verbindung der Formel (110)



In einem mit Kühler und pH-Meter versehenen 750ml-Sulfierkolben werden 7,9 g (0,059 mol) 1-(2-Hydroxyethyl)-piperazin in 120 ml Wasser und 120 ml Dioxan vorgelegt. Bei 70-75 °C werden 25,0 g (0,025 mol) des gemäß Beispiel I.1 hergestellten Zwischenproduktes der Formel (100a) eingetragen. Die gelbe Lösung wird 3 h bei 86-88 °C gerührt. Nach Abkühlen auf 70 °C wird die Lösung mit 10 ml konz. Salzsäure auf pH 4,5 eingestellt. Nach Abkühlen auf RT wird das Gemisch noch 1 h gerührt. Der Niederschlag wird durch eine Nutsche filtriert und dreimal mit Wasser gewaschen. Der Nutschkuchen wird nochmals in 300 ml Wasser suspendiert und das Gemisch wird bei pH 5 noch 1 h gerührt. Anschließend werden die gelben Kristalle durch eine Nutsche filtriert, mit Wasser gewaschen und im Vakuum bei 70 °C getrocknet.

Ausbeute: 25,2 g (90 %)

I.12. Verbindung der Formel (111)

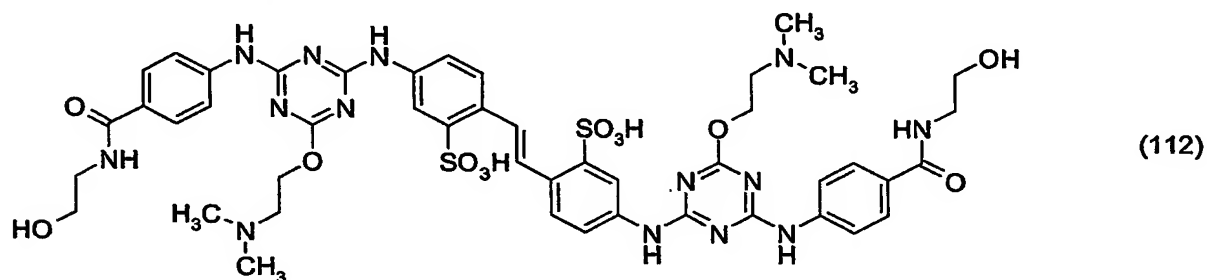


In einem mit Kühler und pH-Meter versehenen 750ml-Sulfierkolben werden 9,1 g (0,15 mol) Ethylendiamin in 120 ml Wasser und 120 ml Dioxan vorgelegt. Bei 70-75 °C werden 25,4 g (0,025 mol) des gemäß Beispiel I.1 hergestellten Zwischenproduktes der Formel (100a) eingetragen. Die gelbe Lösung wird 4 h bei 86-88 °C gerührt. Nach Abkühlen auf 70 °C wird

die Lösung mit 18 ml konz. Salzsäure auf pH 4,5 eingestellt und über Nacht stehen gelassen. Nach Abgießen der überstehenden Lösung wird der Rückstand in einer Reibschale verrieben, durch eine Nutsche filtriert, mit Wasser gewaschen und im Vakuum bei 70 °C getrocknet.

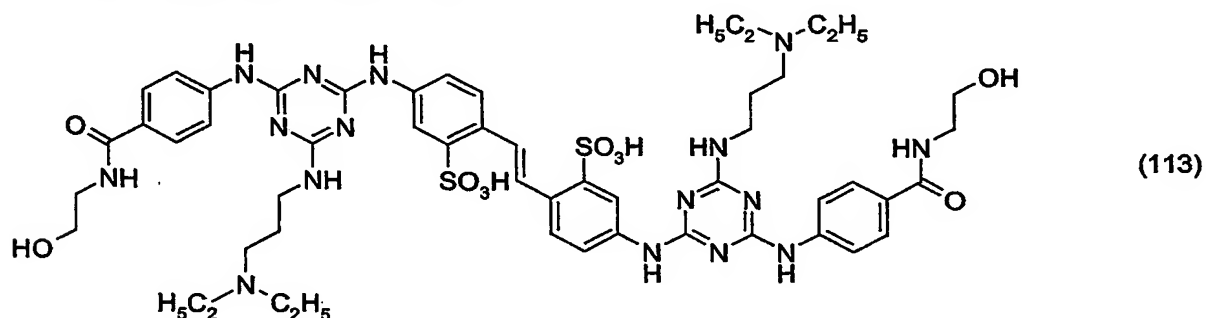
5 Ausbeute: 22,6 g (93 %)

I.13. Verbindung der Formel (112)



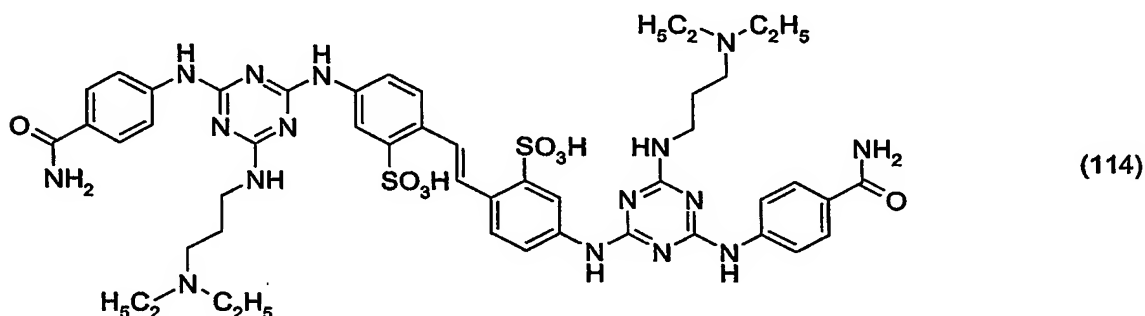
- 10 In einem mit Kühler und pH-Meter versehenen 350ml-Sulfierkolben werden 100 ml (1 mol) 2-Dimethylaminoethanol vorgelegt. Bei 70-75 °C werden 30,0 g (0,03 mol) des Zwischenproduktes der Formel (105a) eingetragen. Die gelbe Suspension wird 1 h bei 110-115 °C gerührt. Nach Abkühlen auf 90 °C wird das Gemisch dann mit 100 ml Wasser verdünnt. Die Lösung wird am Rotationsverdampfer eingeeengt, und der Rückstand wird in
- 15 150 ml Wasser gelöst. Durch Zugabe von 20 ml konz. Salzsäure wird ein pH von 4,5 eingestellt. Der Niederschlag wird durch eine Nutsche filtriert, mit Wasser gewaschen und im Vakuum bei 80 °C getrocknet.
- Ausbeute: 21,8 g (68 %)

20 I.14. Verbindung der Formel (113)

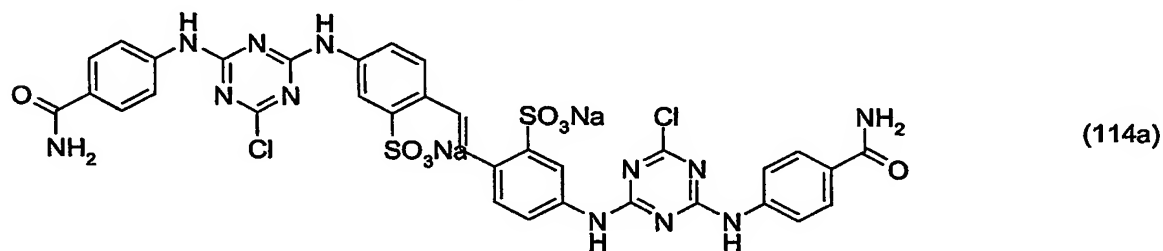


In einem mit Kühler und pH-Meter versehenen 350ml-Sulfierkolben werden 5,9 g (0,045 mol) 3-Diethylaminopropylamin in 70 ml Wasser vorgelegt. Bei 70-75 °C werden 15,7 g (0,015 mol) des Zwischenproduktes der Formel (105a) eingetragen. Das Gemisch wird 4 h bei 96-98 °C gerührt und nach Abkühlen auf 70 °C mit 100 ml Wasser verdünnt. Durch Zugabe von 7 ml konz. Salzsäure wird ein pH von 2,0 eingestellt. Der Niederschlag wird durch eine Nutsche filtriert und mit wenig Wasser gewaschen. Der Nutschkuchen wird dann in 450 ml Wasser suspendiert und 2 h bei RT gerührt. Der Niederschlag wird durch eine Nutsche filtriert, mit 2,5%-NaCl-Lösung gewaschen und im Vakuum bei 70 °C getrocknet. Ausbeute: 16,8 g (98 %)

1.15. Verbindung der Formel (114)



(a) Zwischenprodukt der Formel (114a)



In einem mit Kühler, Rührer und pH-Meter versehenen 2,5l-Planschliffkolben werden 400 g Eiswasser und 120 g (0,65 mol) Cyanurchlorid gelöst in 753 g Methylethylketon vorgelegt. Anschließend werden innerhalb von 65 min 990 ml einer 12%igen Lösung von 4,4'-Diaminostilben-2,2'-disulfonsäure in Sodawasser so langsam bei pH 4,5-5,0 zugetropft, dass kein Überschuss Disulfonsäure entsteht. Nach beendeter Zugabe wird noch 10 min bei einer Innentemperatur von 5-10 °C nachgerührt. In die so erhaltene gelbe Suspension werden nun innerhalb von 15 min bei 10-20 °C und pH 7,0-7,5 90,3 g (0,65 mol) 4-Aminobenzamid eingetragen.

Die gelbe Suspension wird innerhalb einer Stunde auf 72 °C erhitzt und weitere 2 h bei dieser Temperatur gerührt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wird das Gemisch 4 h bei 85 °C gerührt und anschließend über Nacht bei RT stehen gelassen. Das Rohprodukt wird durch eine Nutsche filtriert, mit Wasser gewaschen und im Vakuum bei 80 °C getrocknet.

5 Ausbeute: 327 g

Aspekt: gelbe Kristalle

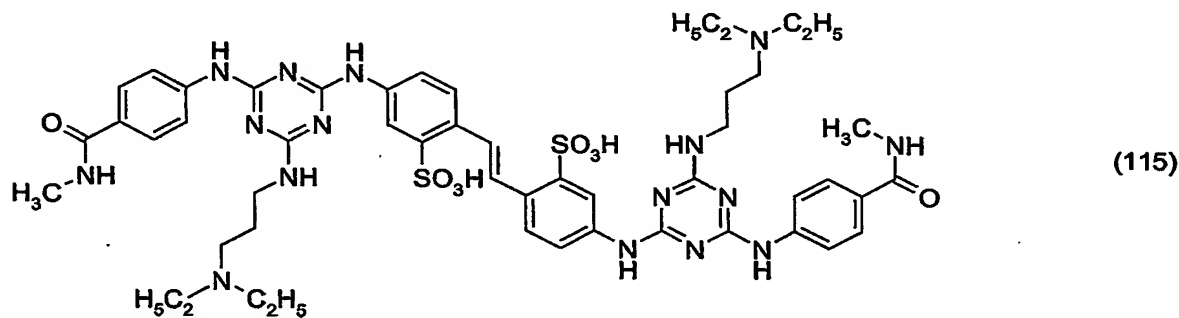
(b) Verbindung der Formel (114)

10 In einem mit Kühler und pH-Meter versehenen 350ml-Sulfierkolben werden 130 ml Wasser vorgelegt, und bei 70-75 °C werden 30,0 g (0,033 mol) des Zwischenproduktes der Formel (114a) eingetragen. Anschließend werden 13,0 g (0,098 mol) 1-Amino-3-diethylaminopropan zugetropft. Die so erhaltene gelbe Suspension wird 8 h bei 96-97 °C gerührt und anschließend über Nacht bei RT stehen gelassen. Durch Zugabe von 12 ml konz. Salzsäure wird der pH-Wert 4,5 eingestellt. Der Niederschlag wird durch eine Nutsche abfiltriert, mit 15 200 ml Wasser gewaschen und anschließend im Vakuum bei 80 °C getrocknet.

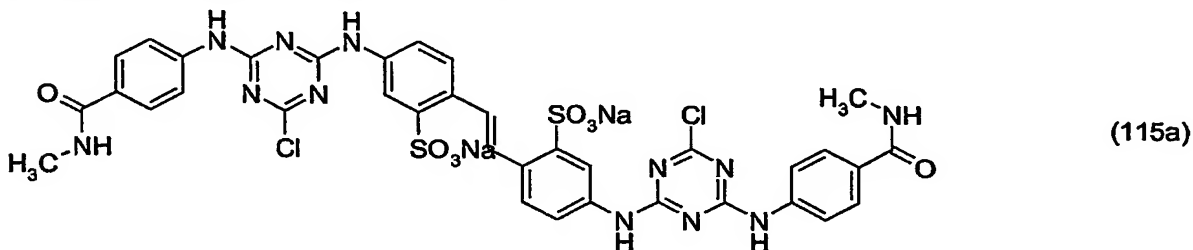
Ausbeute: 30,0 g (86 %)

Aspekt: beige Kristalle

I.16. Verbindung der Formel (115)



(a) Zwischenprodukt der Formel (115a)



In einem mit Kühler, Rührer und pH-Meter versehenen 2,5l-Planschliffkolben werden 400 g Eiswasser und 120 g (0,65 mol) Cyanurchlorid gelöst in 753 g Methylethylketon vorgelegt. Anschließend werden innerhalb von 65 min 977 ml einer 12%igen Lösung von 4,4'-Diaminostilben-2,2'-disulfonsäure in Sodawasser so langsam bei pH 4,5-5,0 zugetropft, dass
5 kein Überschuss Disulfonsäure entsteht. Nach beendeter Zugabe wird noch 10 min bei einer Innentemperatur von 5-10 °C nachgerührt.

In die so erhaltene gelbe Suspension werden nun innerhalb von 15 min bei 10-20 °C und pH 7,0-7,5 97,6 g (0,65 mol) 4-Amino-N-methylbenzamid eingetragen.

Die gelbe Suspension wird innerhalb einer Stunde auf 72 °C erhitzt und weitere 2 h bei
10 dieser Temperatur gerührt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels werden noch 200 ml Wasser zugegeben, und das Gemisch wird noch 1,5 h bei 85 °C gerührt. Nach Abkühlen auf 75 °C wird das Rohprodukt durch eine Nutsche filtriert, mit mit 2,5% NaCl-Lösung gewaschen und im Vakuum bei 80 °C getrocknet.

Ausbeute: 306,1 g

15 Aspekt: gelbe Kristalle

(b) Verbindung der Formel (115)

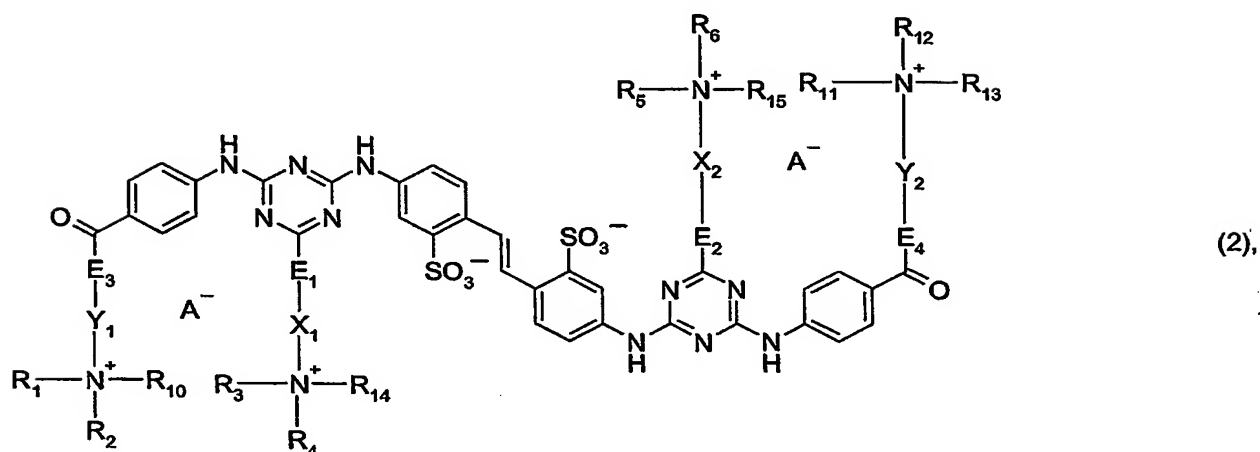
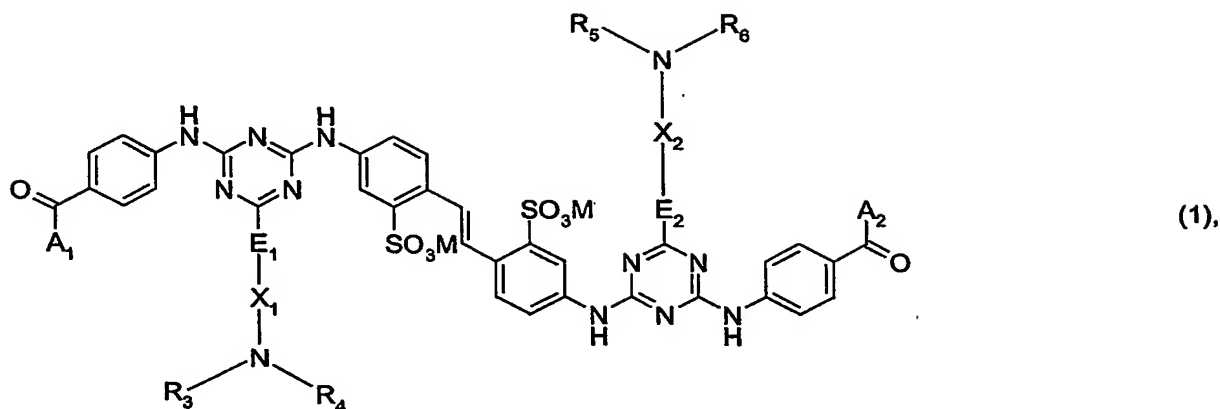
In einem mit Kühler und pH-Meter versehenen 350ml-Sulfierkolben werden 130 ml Wasser vorgelegt, und bei 70 °C werden 30,0 g (0,030 mol) des Zwischenproduktes der Formel
20 (115a) eingetragen. Anschließend werden 12,1 g (0,091 mol) 1-Amino-3-diethylaminopropan zugetropft. Die so erhaltene gelbe Suspension wird 4 h bei 96-97 °C gerührt. Nach Abkühlen auf 70 °C wird durch Zugabe von 8 ml konz. Salzsäure der pH-Wert 4,5 eingestellt. Der Niederschlag wird durch eine Nutsche abfiltriert, mit 200 ml Wasser gewaschen und anschließend im Vakuum bei 80 °C getrocknet.

25 Ausbeute: 32,5 g (100 %)

Aspekt: gelbe Kristalle

Patentansprüche

1. Verbindung der Formel (1) oder (2)



worin M Wasserstoff, ein Alkalimetall- oder Ammoniumion bedeutet,

A₁ für -OR₁, -NHR₁, N-MorpholinyI oder 1-PiperidinyI steht,

10 A₂ für -OR₂, -NHR₂, N-MorpholinyI oder 1-PiperidinyI steht,

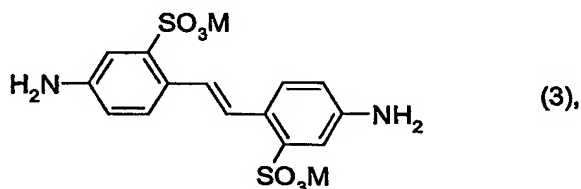
E₁, E₂, E₃ und E₄ unabhängig voneinander für -O-, -NH- oder -NR₉- stehen, wobei R₉ zusammen mit R₄, R₆, R₂ oder R₁₂ einen Ethylenrest bildet,

R₁ bis R₆, R₁₁ und R₁₂ unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl, Alkoxy, Aryl, Aralkyl, Alkoxyalkyl, Hydroxyalkyl, Aminoalkyl oder eine Gruppe der Formel -(C_nH_{2n}Y)_m-R₇ bedeuten,

15 worin Y für -O-, -NH-, -NR₈-, -CONH- oder -CONR₈- steht, R₇ Wasserstoff, Alkyl oder Aryl darstellt und R₈ Alkyl oder Aryl bedeutet, n eine Zahl von 2 bis 6 und m eine Zahl von 1 bis 10 ist, oder jeweils zwei Reste R₁ und R₂, R₃ und R₄, R₅ und R₆ oder R₁₁ und R₁₂ zusammen

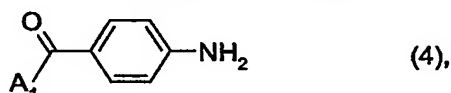
- einen bivalenten Rest der Formel $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2-$ bilden oder, falls E_1 , E_2 , E_3 oder E_4 $-\text{NR}_9-$ bedeutet, R_4 , R_6 , R_2 oder R_{12} zusammen mit R_9 einen Ethylenrest darstellen, R_{10} , R_{13} , R_{14} und R_{15} unabhängig voneinander Alkyl, Alkenyl, Aryl oder Aralkyl bedeuten, X_1 und X_2 unabhängig voneinander 1,2-Cyclohexandiyl, eine Gruppe der Formel $-(\text{C}_n\text{H}_{2n})_m-$ oder eine Gruppe der Formel $-(\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{Y})_m-$ bedeuten, worin Y für $-\text{O}-$, $-\text{NH}-$, $-\text{NR}_8-$, $-\text{CONH}-$ oder $-\text{CONR}_8-$ steht und R_8 Alkyl oder Aryl bedeutet, n eine Zahl von 2 bis 6 und m eine Zahl von 1 bis 10 ist,
- Y_1 und Y_2 unabhängig voneinander 1,2-Cyclohexandiyl, eine Gruppe der Formel $-(\text{C}_n\text{H}_{2n})_m-$ oder eine Gruppe der Formel $-(\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{Y})_m-$ bedeuten, worin Y für $-\text{O}-$, $-\text{NH}-$, $-\text{NR}_8-$, $-\text{CONH}-$ oder $-\text{CONR}_8-$ steht und R_8 Alkyl oder Aryl bedeutet, n eine Zahl von 2 bis 6 und m eine Zahl von 1 bis 10 ist und A^- für ein einfach geladenes Anion steht oder beide A^- ein zweifach geladenes Anion bilden.
2. Verbindung der Formel (1) nach Anspruch 1, worin die Substituenten A_1 und A_2 , E_1 und E_2 , X_1 und X_2 , R_3 und R_5 sowie R_4 und R_6 jeweils gleich sind.
3. Verbindung der Formel (2) nach Anspruch 1, worin die Substituenten E_1 und E_2 , E_3 und E_4 , X_1 und X_2 , Y_1 und Y_2 , R_3 und R_5 , R_4 und R_6 , R_{14} und R_{15} , R_1 und R_{11} , R_2 und R_{12} sowie R_{10} und R_{13} jeweils gleich sind.
4. Verbindung der Formel (1) oder (2) nach Anspruch 1, worin X_1 und X_2 Ethylen oder Trimethylen bedeuten.
5. Verbindung der Formel (1) oder (2) nach Anspruch 1, worin R_3 , R_4 , R_5 und R_6 für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, 2-Hydroxyethyl, 2-Aminoethyl oder 3-Aminopropyl steht.
6. Verbindung der Formel (1) nach Anspruch 1 oder 2, worin A_1 und A_2 für Amino, Methylamino, 2-Hydroxyethylamino, 3-Dimethylaminopropylamino oder Ethoxy stehen.
7. Verbindung der Formel (2) nach Anspruch 1 oder 3, worin R_1 bis R_6 und R_{10} bis R_{15} Methyl bedeuten.

8. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel (1) nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass Cyanurchlorid nach bekannten Methoden nacheinander in beliebiger Reihenfolge mit einer Verbindung der Formel (3)

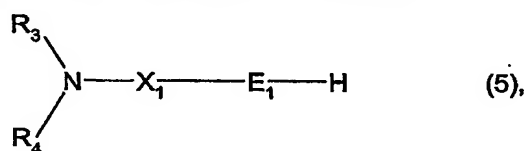


5

einer Verbindung der Formel (4)



10 und einer Verbindung der Formel (5)

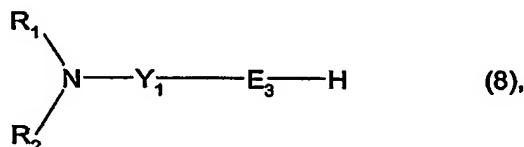


umgesetzt wird, worin M, A₁, E₁, X₁, R₃ und R₄ die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben.

15

9. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel (2) nach Anspruch 3, worin R₁₀, R₁₃, R₁₄ und R₁₅ gleich sind, dadurch gekennzeichnet, dass eine Verbindung der Formel (1) gemäß Anspruch 2, worin M, E₁, E₂, X₁, X₂, R₃, R₄, R₅ und R₈ die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben und A₁ und A₂ für Alkoxy stehen, zunächst mit einer Verbindung der

20 Formel (8)



worin R₁, R₂, Y₁ und E₃ die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben, und anschließend nach bekannten Methoden mit einer Verbindung der Formel R₁₀-L umgesetzt wird, worin R₁₀ die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung hat und L eine Abgangsgruppe darstellt

25

10. Verwendung einer Verbindung der Formel (1) oder (2) nach Anspruch 1 zum optischen Aufhellen von natürlichen, halbsynthetischen oder synthetischen Textilfasern.

5 11. Verwendung einer Verbindung der Formel (1) oder (2) nach Anspruch 1 zum optischen Aufhellen von Papier.

10 12. Verfahren zur Erhöhung des SPF eines Textilfasermaterials umfassend das Behandeln des Textilfasermaterials mit 0,05 – 3,0 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Textilfasermaterials, mit einer oder mehreren Verbindungen der Formel (1) oder (2) gemäß Anspruch 1.

Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft neue Bis-(triazinylamino)-stilbene, die als UV-Absorber und fluoreszierende Weißmacher für Textilmaterialien geeignet sind und außerdem eine Erhöhung des SPF des behandelten Textilmaterials bewirken.

PCT/EP2004/051767



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.